

(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



(5) Int. Cl.⁷: A 61 K 7/13



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② Aktenzeichen:

100 34 617.0

Anmeldetag: 17. 7 Offenlegungstag: 31. 1

17. 7. 2000

31. 1. 2002

Anmelder	•
----------	---

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

② Erfinder:

Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Oxidationshaarfärbemittel
 - Oxidationsfärbemittel zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, die in einem wäßrigen Träger eine Kombination von wenigstens zwei Entwicklerkomponenten unterschiedlicher Struktur, ausgewählt aus p-Phenylendiamin-Derivaten der Formel I, II und III

$$NH_2$$
 H_2N
 NH_2
 $(CH_2)_X$
 $(CH_2)_y$

I)

II)

$$R^2$$
 R^3
 $N-A-N-N-N+2$

UI)

oder deren Salze und wenigstens ein 4-Aminobenzimidazol als Kuppler enthalten, zeichnen sich durch intensive, blaue bis grüne Nuancen mit gleichmäßigem Aufziehvermögen auf frisch nachgewachsenen wie auf strapaziertem Haar aus.



Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel, die in einem wäßrigen Träger eine Kombination von wenigstens zwei Entwicklerkomponenten unterschiedlicher Struktur und wenigstens einem 4-Aminobenzimidazol als Kupplerkomponente enthalten.

[0002] Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften, die bei relativ niedriger Färbetemperatur und in kurzen Färbezeiten erzielt werden, eine besondere Rolle. Solche Färbemittel enthalten in einem geeigneten, meist wäßrigen Träger eine Oxidationsbase, die auch als Entwicklerkomponente bezeichnet wird, und die unter dem Einfluß von Luftsauerstoff oder von Oxidationsmitteln durch oxidative Polymerisation einen Farbstoff ausbildet. Dieser Farbstoff kann durch Kupplung mit einer anderen Entwicklerverbindung oder mit sogenannten Kupplerverbindungen, die selbst keine Farbstoffe ausbilden können, intensiviert und in der Nuance modifiziert werden.

[0003] Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

[0004] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in paraoder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. [0005] Spezielle Beispiele solcher Entwickler sind z. B. p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)-ethanol, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-NN'-bis-(4'-aminophenyl-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan, 1,3-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-propan, Bis-(2',5'-diaminophenyl)-methan, 4,4-Diaminodiphenylamin, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, Bis-(2'-hydroxy-5'-aminophenyl)-methan, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-imidazolin-2-on, 1-Phenyl-3-carboxamido-4-aminopyrazolon, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin.

[0006] Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol und 2-Amino-3-hydroxypyridin.

[0007] 4-Aminobenzimidazole sind als Kuppler aus DE 19 21 911 A, EP 0 599 703 B1 und EP 0 605 320 A1 bekannt. Das 4-Aminobenzimidazol kuppelt mit Entwicklern vom p-Phenylendiamin-Typ zu Farbnuancen im Blau- und Braunbereich, deren Farbtiefe und Egalisierungsvermögen nicht zufriedenstellend ist.

[0008] Es wurde nunmehr gefunden, daß ausgewählte Kombinationen von Entwicklern des p-Phenylendiamin-Typs mit 4-Aminobenzimidazol sehr intensive Färbungen erzeugen, die ein gleichgutes Aufziehvermögen auf strapazierten und frisch nachgewachsenen Partien des Haars besitzen.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind daher Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, die in einem wäßrigen Träger eine Kombination von wenigstens zwei Entwicklerkomponenten unterschiedlicher Struktur und wenigstens ein 4-Aminobenzimidazol, das in Position 1, 2, 5 oder 6 auch eine C₁-C₄-Alkylgruppe tragen kann, als Kuppler enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponenten ausgewählt sind aus p-Phenylendiaminen unterschiedlicher Strukturtypen gemäß Formeln I, II und III,

55

60

J) 10

5

20

35

40

45

III)

in welchen R^1 Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxy- oder Hydroxyalkoxygruppe ist, die Summe aus (x + y) eine Zahl von 3 bis 5, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyloder C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen sind und A eine C_1 - C_6 -Alkylen- oder Hydroxyalkylgruppe ist, oder deren Salzen.
Als Hydroxyalkylgruppe wird dabei auch eine 1,2-Dihydroxypropylgruppe angesehen.

[0010] Als Keratinfasern sind dabei Wolle, Federn, Pelze und insbesondere menschliche Haare zu verstehen.

[0011] Als Entwickler werden also jeweils wenigstens zwei Verbindungen eingesetzt, von denen wenigstens eine der Formel II und eine der Formel III oder III angehört oder von denen wenigstens eine der Formel III und eine der Formel III angehört. Gegebenenfalls kann man auch drei oder mehr Entwicklerverbindungen einsetzen, von denen wenigstens eine der Formel I, wenigstens eine der Formel II und wenigstens eine der Formel III angehört. Die auf diese Weise zugänglichen Oxidationsfärbungen liegen überwiegend im Bereich blauer bis grüner Nuancen. Geeignete p-Phenylendiamine der Formel I wurden bereits genannt, bevorzugt geeignet sind z. B.

- p-Toluylendiamin

- 2,5-Diaminophenylethanol

- 2,5-Diaminophenoxyethanol und

- 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin

[0012] Geeignete zweikernige p-Phenylendiamine der Formel II wurden ebenfalls bereits oben erwähnt. Besonders geeignet sind z. B. N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan oder N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-piperazin.

[0013] Geeignete zweikernige p-Phenylendiamine der Formel III sind z. B. 1,3-N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol oder N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-propylendiamin.

[0014] Besonders bevorzugt sind die Entwickler der Formel I ausgewählt aus der Gruppe 2,5-Diaminophenylethanol und 2,5-Diaminophenoxyethanol. Als Entwickler der Formel II wird bevorzugt das N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacyclaheptan eingesetzt. Als Entwickler der Formel III ist bevorzugt das 1,3-N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol enthalten.

[0015] Zur weiteren Nuancierung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel weitere übliche Entwickler- und/ oder Kupplerverbindungen enthalten.

[0016] Erfindungsgemäß bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

[0017] Die Entwickler- und Kupplerkomponenten können auch in Form ihrer wasserlöslichen Säureadditionssalze, z. B. als Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Lactate, Acetate oder Glycolate enthalten sein.

[0018] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kuppler-komponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

[0019] Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß ein-

zelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. [0021] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

[0022] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

[0023] Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indolen, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

[0024] Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0025] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264–267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

[0026] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wäßrigen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. verdickte wäßrige Lösungen, Cremes (Emulsionen), Gele oder tensidhaltige schäumende Zubereitungen, z. B. Shampoos oder Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Grundsätzlich sind auch wasserfreie Pulver als Träger geeignet; in diesem Falle werden die Oxidationsfärbemittel unmittelbar vor der Anwendung in Wasser gelöst oder dispergiert.

[0027] Als Trägerkomponenten werden bevorzugt

- Netz- und Emulgiermittel
- Verdickungsmittel
- Reduktionsmittel (Antioxidantien)
 - haarpflegende Zusätze
 - Duftstoffe und
 - Lösungsmittel wie z. B. Wasser, Glycole oder niedere Alkohole

so eingesetzt.

45

[0028] Als Netz- und Emulgiermittel eignen sich z. B. anionische, zwitterionische, ampholytische und nichtionische Tenside. Auch kationische Tenside können zur Erzielung bestimmter Effekte eingesetzt werden.

[0029] Als Verdickungsmittel eignen sich die wasserlöslichen hochmolekularen Polysaccharid-Derivate oder Polypeptide, z. B. Cellulose- oder Stärkeether, Gelatine, Pflanzengumme, Biopolymere (Xanthan-Gum) oder wasserlösliche synthetische Polymere wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyethylenoxide, Polyacrylamide, Polyurethane, Polyacrylate und andere.

[0030] Weiterhin kann man tensidhaltige Zubereitungen auch durch Solubilisierung oder Emulgierung von polaren Lipiden verdicken. Solche Lipide sind z. B. Fettalkohole mit 12–18 C-Atomen, (freie) Fettsäuren mit 12–18 C-Atomen, Fettsäurepartialglyceride, Sorbitanfettsäureester, Fettsäurealkanolamide, niedrig oxethylierte Fettsäuren oder Fettalkohole, Lecithine, Sterine. Schließlich kann man gelförmige Träger auch auf Basis wässriger Seifengele, z. B. von Ammohole, Lecithine, Sterine.

nium-Oleat, erzeugen.
[0031] Reduktionsmittel (Antioxidantien), die dem Träger zugesetzt werden, um eine vorzeitige oxidative Entwicklung des Farbstoffs vor der Anwendung auf dem Haar zu verhindern, sind z. B. Natriumsulfit oder Natriumascorbat.

[0032] Haarpflegende Zusätze können z. B. Fette, Öle oder Wachse in emulgierter Form, strukturgebende Additive wie z. B. Glucose oder Pyridoxin, avivierende Komponenten wie z. B. wasserlösliche Proteine, Proteinabbauprodukte, Aminosäuren, wasserlösliche kationische Polymere, Silicone, Vitamine, Panthenol oder Pflanzenextrakte sein.
[0033] Schließlich können Duftstoffe und Lösungsmittel wie z. B. Glycole wie 1,2-Propylenglycole, Glycerin, Glycolether wie z. B. Butylglycol, Ethyldiglycol oder niedere einwertige Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol enthalten

sein.

[0034] Zusätzlich können noch weitere Hilfsmittel enthalten sein, die die Stabilität und Anwendungseigenschaften der Oxidationsfärbemittel verbessern, z. B. Komplexbildner wie EDTA, NTA oder Organophosphonate, Quell- und Penetrationsmittel wie z. B. Harnstoff, Guanidin, Hydrogencarbonate, Puffersalze wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumcitrat, Ammoniumsulfat oder Alkanolammoniumsalze und gegebenenfalls Treibgase.

[0035] Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Man kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufbringen, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z. B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z. b. Übergangsmetallverbindungen, Jodide, Chinone oder bestimmte Enzyme. Geeignete Enzyme sind z. B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Andere geeignete Enzyme sind z. B. Meerrettich-Oxidase oder Phenoloxidasen, wie z. B. die Laccase, oder Oxido-Reduktasen, welche die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch unter Reduktion der entsprechenden Substrate aktivieren.

10

15

20

25

35

40

45

50

55

60

65

[0036] Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z. B.

- Pyranose-Oxidase und z. B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,

- Glycerin-Oxidase und Glycerin,

- Pyruvat-Oxidase und Brenztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, bei dem man auf die Faser ein erfindungsgemäßes Oxidationsfärbemittel zusammen mit einem Oxidationsmittel und/oder mit einem Katalysator zur Aktivierung der Oxidation aufbringt und nach einer Einwirkungszeit wieder mit Wasser oder mit einer wäßrigen Tensidzubereitung abspült.

[0038] Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele

[0040] Es wurde eine Basis-Creme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Talgfettalkohol (C_{16} - C_{18})

Kokosfettalkohol (C_{12} - C_{18})

Natriumlaurylethersulfat (28%-ige Lösung)

Cocosamidopropyl Betaine (30%-ige Lösung)

Cetyl-/Stearylalkohol-poly(20EO)glycolether

Wasser

17,0 g

40,0 g

25,0 g

12,5 g

[0041] Es wurden Färbecremes der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

50,0 g Basiscreme 1. Entwicklerkomponente 3,75 mmol 2. Entwicklerkomponente 3,75 mmol 0,908 (7,5 mmol) 4-Aminobenzimidazol (Kuppler) Na₂SO₃ (Inhibitor) 1,0 g 1,0 g (NH₄)₂SO₄ad pH = 10Konz. NH₃-Lösung ad 100 g Wasser

[0042] Für die Ausfärbung wurden folgende Entwicklerverbindungen verwendet: E1: 2,5-Diaminophenylethanol

E2: 2,5-Diaminophenoxyethanol

E3: 1,3-N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol

E4: N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan

[0043] Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte, des Inhibitors und des (NH₄)₂SO₄ wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

[0044] Die Entwicklung der Färbung wurde mit 1 Gew.-%-iger Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt.

[0045] Hierzu wurden zu 100 g der Emulsion

50 g H₂O₂-Lösung (1%-ig),

o zugemischt.

35

40

55

[0046] Die gebrauchsfertigen Färbeansätze wurden dann auf 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars (Fa. Kerling) aufgetragen. Nach 30 Minuten Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar mit Wasser gespült, mit einem üblichen Shampoo ausgewaschen, erneut gespült und getrocknet.

[0047] Die Ergebnisse der Färbeversuche sind der Tabelle zu entnehmen:

15	Beispiel	1. Entwickler	2. Entwickler	erhaltene Nuance
20	1	EI	E3	mattblau
	2	E2	E4	dunkelgrün
	3	E3	E4	dunkelgrün
25	4	El	E4	dunkelgrün

Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, die in einem wäßrigen Träger eine Kombination von wenigstens zwei Entwicklerkompontenten unterschiedlicher Struktur und wenigstens ein 4-Aminobenzimidazol, das in Postition 1, 2, 5 oder 6 mit einer C₁-C₄-Alkylgruppe substituiert sein kann, als Kupplerkomponente enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwickler ausgewählt sind aus p-Phenylendiaminen unterschiedlicher Strukturtypen gemäß Formel I, II und III

45 **I**)

$$H_2N \longrightarrow H_2N \longrightarrow H_2$$

III)

in welchen R¹ Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxy- oder Hydroxyalkoxygruppe ist, die Summe aus (x + y) eine Zahl von 3 bis 5, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen sind und A eine C₁-C₆-Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe ist, oder deren Salzen.

2. Oxidationsfärbemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwickler der Formel I ausgewählt sind aus der Gruppe 2,5-Diaminophenylethanol und 2,5-Diaminophenoxyethanol.

3. Oxidationsfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwickler der Formel II das N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan enthalten ist.

4. Oxidationsfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwickler der Formel III das 1,3-N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol enthalten ist.

5. Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Fasern ein Oxidationsfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1-4 zusammen mit einem Oxidationsmittel und/oder einem Katalysator zur Aktivierung der Oxidation aufbringt und nach einer Einwirkungszeit wieder mit Wasser oder einer wäßrigen Tensidzubereitung abspült.

THIS PAGE BLANK (USPTO)